Die hydrolytischen Gleichgewichte der Calcium-aluminathydrate

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen
Fakultät der Friedrich-Wilhelms-
Universität zu Berlin

Von
Erik Peter von Polheim
aus Berlin-Lichterfelde

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juni 1935
Tag der Promotion: 16. Oktober 1935

1935

Zementverlag G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg 2

268

Die hydrolytischen Gleichgewichte der Calcium-aluminathydrate

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen
Fakultät der Friedrich-Wilhelms-
Universität zu Berlin

Von
Erik Peter von Polheim
aus Berlin-Lichterfelde

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juni 1935
Tag der Promotion: 16. Oktober 1935

1935

Zementverlag G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg 2

Referenten: Professor Dr. Bodenstein
Professor Dr. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt

I. Einleitung und Literaturzusammenstellung

II. Problemstellung

III. Versuchsausführung

A. Versuchsanordnung

1. Aufstellung des Arbeitsplanes
   a) Theoretische Grundlagen für die Wahl der Ausgangsstoffe
   b) Schüttelversuche als Arbeitsverfahren
   c) Verwendung verschieden gefeinten Materials
   d) Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen
2. Herstellung der Versuchsmaterialien
   a) Herstellung von Tricalciumaluminat nach der von Thorvaldson angegebenen Methode
   b) Herstellung von Tricalciumaluminat nach dem neu gefundenen Temperverfahren
   c) Herstellung von Pentacalciumtrialuminat durch Schmelzen
3. Auswahl der geeigneten Arbeits- und Meßverfahren
   a) Auswahl des Materials
   b) Benutzung von Schüttelthermostaten
   c) Messungen mit dem Ionometer
   d) Auswahl des Analysenverfahrens
   e) Beschreibung der zum Absaugen der Lösungen benutzten Apparatur
   f) Verfahren zur Trennung des Grießes von den Neubildungen

B. Versuchsergebnisse

1. Versuche bei 20°
   a) Mit Feinsubstanz
      α) Mit Tricalciumaluminat
      β) Mit Pentacalciumtrialuminat
   b) Mit Grießsubstanz
      α) Mit Tricalciumaluminat
      β) Mit Pentacalciumtrialuminat
2. Versuche bei 37°
   a) Mit Tricalciumaluminat
   b) Mit Pentacalciumtrialuminat

IV. Zusammenfassung und Schluß

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0235

I. Einleitung und Literaturzusammenstellung

Für das Abbinden und Erhärten der Zemente und anderer hydraulischer Bindemittel sind neben den Reaktionen der Calciumsilikate die Hydratationsvorgänge der Calciumaluminate von besonderer Wichtigkeit. Daher hat sich die Zementforschung schon seit längerer Zeit, ganz besonders aber in den letzten Jahren, sowohl mit den anhydrischen Calciumaluminaten, als auch mit ihren hydratischen Umwandlungsprodukten beschäftigt, ohne daß freilich der Ablauf der Hydratationsvorgänge eindeutig geklärt und die Gleichgewichte, zu denen sie führen, widerspruchslos festgestellt werden konnten.

In der Zementliteratur rechnet man heute mit drei verschiedenen Calciumaluminathydraten, die sich durch ihr Verhältnis von Kalk zu Tonerde wie folgt unterscheiden:

Dicalciumaluminathydrat . . . $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot n\,H_2O$
Tricalciumaluminathydrat . . . $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot n\,H_2O$
Tetracalciumaluminathydrat . $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot n\,H_2O$

Von der Einsetzung bestimmter Wassergehalte für die drei Verbindungen ist abgesehen worden, weil die Angaben hierüber erheblich auseinandergehen. Dies dürfte beim Di- und Tetracalciumaluminathydrat darauf zurückzuführen sein, daß die Wasserbestimmungen nicht an genügend reinen Präparaten und unter genügend festgelegten Bedingungen durchgeführt wurden; dagegen scheint das Tricalciumaluminathydrat tatsächlich mit verschiedenen Kristallwassergehalten vorzukommen.

Eine eingehende Besprechung der Literatur über Calciumaluminathydrate findet sich in der kürzlich erschienenen Arbeit von H. Kühl, F. Thilo und A. Chi Yü[1]), auf die hiermit verwiesen wird.

Hier mag über unser heutiges Wissen von den Calciumaluminathydraten — vornehmlich an Hand der neueren Literatur kurz folgendes ausgeführt werden.

Betrachtet man zunächst die Bildungsmöglichkeiten der Hydrate, so sieht man, daß es zwei verschiedene Wege gibt, um zu diesen Verbindungen zu gelangen; einmal den synthetischen Weg des Zusammenbringens von Kalkwasser mit Lösungen der Alkalialuminate oder anderer Aluminiumverbindungen, zum anderen den Weg der direkten Hydratation der vorgebildeten wasserfreien Calciumaluminate mit Wasser oder Kalkwasser.

Der synthetischen Methode, etwa nach dem Schema

$$Al_2Cl_6 + 6\ Ca(OH)_2 = 3\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot n\ H_2O + 3\ CaCl_2,$$

bedienten sich besonders diejenigen Forscher, die wie C. R. W. Mylius[2]) und G. Assarsson[3]) die Verbindungen als solche darstellen oder besondere Eigenschaften, z. B. die Wasserlöslichkeit oder das Kristallisationsvermögen, an ihnen untersuchen wollten. Wo es sich dagegen darum handelt, Einblicke in die Bedeutung der Aluminate für die Erhärtung der Zemente und in den Erhärtungsvorgang selbst zu gewinnen, hat man meistens den zweiten Weg, also die unmittelbare Anlagerung von Wasser an die anhydrischen Verbindungen, bevorzugt.

Bei Untersuchungen über die Hydratation der einzelnen Bestandteile des Portlandzementes gelangte H. Le Chatelier[4]) zu einer hydratischen Verbindung, die er als Tetracalciumaluminathydrat ansprach. Diese Beobachtung von Le Chatelier ist in der Folgezeit offenbar in Vergessenheit geraten, denn in der Literatur der nächsten Jahrzehnte wird als hydratische Verbindung fast ausschließlich das Tricalciumaluminathydrat erwähnt. Erst, nachdem Lansing S. Wells[5]) die Existenz eines Tetracalciumaluminathydrates auf Grund der Kalkbindung, die er beim Schütteln von anhydrischem Tricalciumaluminat mit gesättigtem Kalkwasser beobachtete, als möglich bezeichnet hatte, und die Existenz dieser Verbindung von H. Lafuma[6]) als Reaktionsprodukt zwischen Aluminiumhydroxyd und Calciumhydroxyd nachgewiesen war, ging das Tetracalciumaluminathydrat als anerkannte Verbindung in die Zementliteratur ein. In jüngster Zeit wurde die Verbindung von H. Kühl, F. Thilo und

A. Chi Yü[1]) bei Versuchen erhalten, bei denen wasserfreies Tricalciumaluminat mehrere Monate lang mit ständig gesättigtem Kalkwasser geschüttelt und danach das suspendierte Calciumaluminathydrat abgetrennt und als solches bestimmt wurde.

Das Tetracalciumaluminathydrat kristallisiert im hexagonalen System und bildet kleine sechsseitige Tafeln, die praktisch unlöslich und in Berührung mit gesättigtem Kalkwasser beständig sind, durch Wasser aber zersetzt werden.

Nachdem das Tricalciumaluminathydrat von H. Ambronn[7]) bei mikroskopischen Arbeiten über die Abbindevorgänge des Portlandzementes beschrieben worden war, hat man, ohne die Verbindung präparativ herzustellen, lange Zeit mit ihr als dem einzig möglichen Aluminathydrat des Calciums gerechnet und kaum daran gedacht, daß es auch andere Calciumaluminathydrate geben könnte. Damals wurde der Hydratationsvorgang des Tricalciumaluminates im Portlandzement als eine einfache Anlagerung von Wasser an die anhydrische Verbindung aufgefaßt.

Später wollen zahlreiche Forscher das Tricalciumaluminathydrat präparativ hergestellt haben. L. S. Wells[5]) glaubt, es durch unmittelbare Anlagerung von Kalk an kalkarme Aluminate erhalten zu haben, während T. Thorvaldson[8]) die Verbindung als Reaktionsprodukt der Anlagerung von Wasser an anhydrisches Tricalciumaluminat beschreibt. Er stellte fest, daß die von ihm hergestellten Präparate je nach den Versuchsbedingungen und Temperaturverhältnissen recht verschiedene Wassergehalte hatten.

Schon Ambronn[7]) und S. Keisermann[9]) haben das Tricalciumaluminathydrat in Gestalt kleiner hexagonaler Plättchen beschrieben, und diese Kristallform ist von allen späteren Forschern bestätigt worden — jedenfalls, soweit es sich um Präparate handelt, die bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen erhalten waren.

Überraschenderweise fand aber T. Thorvaldson[8]), daß das Tricalciumaluminathydrat in Form von Ikositetraedern auftritt, also im regulären System kristallisiert, wenn die Versuchstemperatur auf über etwa 25° C gesteigert wird; auch diese Beobach-

tung ist später mehrfach bestätigt worden, so von K. Koyanagi[10]) und G. Assarsson[3]).

Erst verhältnismäßig spät ist das Dicalciumaluminathydrat bekannt geworden, wohl deswegen, weil man sich mit der Untersuchung kalkarmer Systeme aus Kalk und Aluminiumhydroxyd erst beschäftigt hat, nachdem im Tonerdezement ein gegenüber dem Portlandzement so ganz anders geartetes kalkarmes Bindemittel bekannt geworden war.

Das Dicalciumaluminathydrat ist zuerst von Lafuma beschrieben worden. Lafuma erhielt diese Verbindung bei fortschreitender hydrolytischer Zersetzung eines von ihm hergestellten Präparates von Tetracalciumaluminathydrat. Lafuma beschreibt die Verbindung als aus kleinen hexagonalen Plättchen bestehend, die in ihren optischen Eigenschaften den hexagonalen Plättchen des Tetracalciumaluminathydrates außerordentlich ähneln, nur meist in etwas größeren Individuen auftreten, wie das ihrer etwas größeren Löslichkeit in Wasser entspricht.

Von H. Kühl und H. Berchem[11]) wurde gezeigt, daß das Dicalciumaluminathydrat bei der Reaktion zwischen Tonerdezement und Wasser entsteht. Die Verbindung konnte beim Schütteln von Tonerdezementgrieß mit Wasser von den übrigen Reaktionsprodukten getrennt und als solche durch analytische und mikroskopische Untersuchung identifiziert werden.

Später ist mit den gleichen Hilfsmitteln das Dicalciumaluminathydrat auch von H. Kühl, F. Thilo und A. Chi Yü[1]) hergestellt worden, und zwar aus reinen Präparaten des Monocalciumaluminates beim Behandeln mit Wasser und Kalkwasser.

Die Existenz mehrerer Calciumaluminathydrate von verschiedenem Basizitätsgrad, entsprechend einem Gehalt von 2 bis 4 Molekülen Calciumoxyd auf 1 Molekül Aluminiumoxyd, läßt voraussehen, daß jedes dieser Aluminathydrate über einen bestimmten Konzentrationsbereich mit Kalkwasser im hydrolytischen Gleichgewicht stehen wird. Geht nämlich ein solches Salz einer starken Base (Calciumhydroxyd) mit einer sehr schwachen Säure (Aluminiumhydroxyd) in Lösung, so unterliegt es infolge

der Eigendissoziation des Wassers so lange der hydrolytischen Spaltung unter Abscheidung von praktisch unlöslichem Aluminiumhydroxyd, bis sich zwischen den in Lösung verbleibenden Ionen und dem nicht dissoziierten Anteil des Salzes das hydrolytische Gleichgewicht eingestellt hat. Dieses Gleichgewicht ist durch die sich bei seiner Einstellung ergebende Hydroxylionenkonzentration bestimmt, und diese findet ihren Ausdruck in der jeweiligen Konzentration des Kalkwassers. Da zu jedem der existierenden Calciumaluminathydrate eine bestimmte Mindestkonzentration des Kalkwassers gehört, so liegt zwischen zwei solchen Konzentrationsstufen jeweils der Konzentrationsbereich des Kalkwassers, mit dem sich ein bestimmtes Aluminathydrat im Gleichgewicht befinden kann. Gibt es drei Calciumaluminathydrate mit 2, 3 und 4 Molekülen Kalk, so muß das erste mit einem „schwachen", das zweite mit einem „mittleren" und das dritte mit einem „starken" Kalkwasser im Gleichgewicht sein.

Enthält der Bodenkörper zwei Calciumaluminathydrate nebeneinander, so muß sich beim Gleichgewicht diejenige Konzentration des Kalkhydrates in der flüssigen Phase einstellen, die den Existenzbedingungen einer jeden der beiden im Bodenkörper befindlichen Verbindungen entspricht; wir haben es mit einem singulären Punkt der Kalkwasserkonzentration zu tun. Versucht man, diese Konzentration durch Zugabe von gesättigtem Kalkwasser oder von reinem Wasser nach oben oder unten zu ändern, so muß der Bodenkörper so lange Kalk der flüssigen Phase entziehen oder an sie abgeben, bis entweder der singuläre Punkt wieder erreicht oder eine der beiden festen Phasen durch Übergang in die andere aus dem Bodenkörper verschwunden ist. Mehr als zwei feste Calciumaluminathydrate können sich nach der Phasenregel mit einem Kalkwasser irgendeiner Konzentration nicht im Gleichgewicht befinden.

Die Ermittlung der Konzentrationsbereiche des Kalkwassers, innerhalb deren Gleichgewicht mit den verschiedenen Calciumaluminathydraten besteht, ist für die Chemie der hydraulischen Binde-

mittel von sehr großer Wichtigkeit. Trotz vieler hierauf gerichteter Bemühungen ist es aber bisher durchaus nicht gelungen, zu eindeutigen und einwandfreien Ergebnissen zu gelangen. Dies hat seinen Grund darin, daß die verschiedenen Aluminate sich offenbar sehr träge ineinander umwandeln, daß das bei derartigen Umwandlungen unter Umständen freiwerdende Aluminiumhydroxyd sich nur äußerst langsam abscheidet, und daß infolgedessen stärkste Überschreitungserscheinungen vorkommen.

Schon Lansing S. Wells[5]) fand, daß eine halbe Stunde nach Beginn der Reaktion zwischen Wasser und verschiedenen Calciumaluminaten starke Übersättigungen zu beobachten waren. Die gleiche Feststellung machten H. Kühl, F. Thilo und A. Chi Yü[1]), welche bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Monocalciumaluminat und Wasser nach den ersten Stunden Tonerdemengen in Lösung fanden, die das Fünffache der Endkonzentration überstiegen.

Sehr interessant sind auch die Feststellungen von G. Assarsson[3]). Assarsson hat die Kristallisationsfolge der Calciumaluminathydrate bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es gelang ihm nicht, bestimmt begrenzte Kristallisationsgebiete für die einzelnen Verbindungen festzustellen, vielmehr traten regelmäßig Überlagerungen ein, so daß z. B. Tetracalciumaluminathydrat noch primär aus einer Lösung auskristallisierte, die nur 300 mg Calciumoxyd im Liter enthielt. Assarsson stellte fest, daß das Tetra-Hydrat fast immer die größte Kristallisationsneigung hatte, sich infolgedessen fast immer primär ausscheidet, und erst später Umbildung in das für die betreffende Konzentration charakteristische Hydrat eintritt.

Kennt man diese Schwierigkeiten, so wird es verständlich, daß von den vielen Literaturangaben über die „Löslichkeit" der Calciumaluminathydrate nur ein verhältnismäßig kleiner Anteil für die Ermittlung der Konzentrationsstufen des Kalkwassers, die sich mit den verschiedenen Aluminathydraten tatsächlich im Gleichgewicht befinden, ausgewertet werden kann.

Wichtig ist hier zunächst eine ältere Arbeit von H. Lafuma[6]), in welcher Lafuma angibt, daß das

Tetracalciumaluminathydrat Hydrolyse erleidet, wenn die Konzentration des mit ihm in Berührung stehenden Kalkwassers unter 1080 mg CaO im Liter herabgeht, daß also der Stabilitätsbereich von 1080 mg CaO im Liter bis zur Sättigung (1230 mg CaO im Liter) reicht.

Die weitere Angabe, daß bei der Hydrolyse des Tetracalciumaluminathydrates ein kalkärmeres Aluminat entsteht, dessen untere Beständigkeitsgrenze bei 160 mg Kalk im Liter liegt, kann heute wohl nicht mehr aufrechterhalten werden, denn diese Angabe hat in keiner der späteren Untersuchungen bestätigt werden können. Nach den Beobachtungen von H. Kühl, F. Thilo und A. Chi Yü[1]) über die Hydratation des Monocalciumaluminates und die Löslichkeitsverhältnisse des dabei entstehenden Dicalciumaluminathydrates darf man vielmehr annehmen, daß die unterste Kalkkonzentration, bei der ein Calciumaluminathydrat überhaupt noch bestehen kann, bei 360 mg im Liter liegt. Dies ist die untere Grenze des Stabilitätsbereiches des Dicalciumaluminathydrates; bei noch geringerer Konzentration des Kalkwassers tritt Zerfall in freies Kalkhydrat und freies Aluminiumhydroxyd ein.

Dem scheint zunächst entgegenzustehen, daß H. Kühl und H. Berchem[11]) diese Konzentration schon früher zu 272 mg Kalk im Liter festgestellt hatten. Kühl und Berchem haben für ihre Untersuchung aber nicht reines Monocalciumaluminat, sondern technischen Tonerdezement benutzt, und man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß hier Alkalien zugegen waren, und daß sich infolgedessen außer dem Calciumhydroxyd auch Alkalihydroxyd am Gleichgewicht beteiligte. Der Wert, den Kühl und Berchem für die Kalkkonzentration fanden, mußte damit zu niedrig ausfallen.

Nehmen wir an, daß 1080 mg CaO im Liter die untere Konzentrationsgrenze für das Tetracalciumaluminathydrat und damit die obere Grenze für die Tri-Verbindung darstellt, und daß bei 360 mg Kalk im Liter die untere Konzentrationsgrenze für das Dicalciumaluminathydrat liegt, so bleibt noch die Frage offen, wo die Stabilitätsgrenze zwischen Di- und Tricalciumaluminathydrat zu suchen ist. Auf

diese Frage kann eine einigermaßen zuverlässige Antwort bisher nicht gegeben werden.

Vielleicht sind hier Angaben von Lansing S. Wells[5]) auszuwerten, denn dieser Forscher glaubt, einen singulären Punkt der Kalkwasserkonzentration bei etwa 430 bis 490 mg Kalk gefunden zu haben. Allerdings erblickt Wells in dieser Konzentration überhaupt die untere Stabilitätsgrenze der Calciumaluminathydrate; da Wells seine Beobachtungen aber zu einer Zeit machte, als die untere Stabilitätsgrenze des Dicalciumaluminathydrates noch nicht bekannt war, so kann hier eine nach Lage der Verhältnisse verständliche Verwechselung vorliegen.

Die Konzentration von 430 bis 490 mg Kalk im Liter gewinnt dadurch erhöhte Bedeutung, daß auch Lafuma[6]) ungefähr bei dieser Konzentration einen Haltepunkt in der hydrolytischen Aufspaltung kalkreicher Aluminathydrate beobachtet zu haben glaubt. Merkwürdigerweise hat Lafuma selbst dieser Beobachtung aber zunächst gar keine Bedeutung beigelegt; er ist vielmehr auf Grund seiner älteren Arbeiten zu der Ansicht gelangt, daß überhaupt nur zwei singuläre Punkte der Kalkwasserkonzentration von Bedeutung sind, nämlich die unteren Stabilitätsgrenzen der Tetra- und der Di-Verbindung. Aus dieser Auffassung heraus zog Lafuma die Schlußfolgerung, daß es überhaupt nur d i e s e beiden Calciumaluminathydrate gebe, und daß man es überall da, wo man ein Tricalciumaluminathydrat beobachtet zu haben glaubte, mit einer Mischung von Di- und Tetra-Verbindung zu tun gehabt habe.

Später hat H. Lafuma[13]) diese Ansicht einer Revision unterzogen und die Meinung vertreten, daß man aus Monocalciumaluminat durch Behandlung mit Kalkwasser steigender Konzentration bei niedriger Temperatur alle d r e i Calciumaluminathydrate in h e x a g o n a l e r Form erhalten könne, daß alle drei Aluminathydrate aber mit steigender Temperatur in das bei höherer Temperatur allein beständige r e g u l ä r e Tricalciumaluminathydrat übergehen. Diese Ansicht ist kürzlich auch von P. Leduc[13]) vertreten worden.

Daß die Temperatur bei der Stabilität der Calciumaluminathydrate, insbesondere, soweit das Tricalciumaluminathydrat in Frage kommt, in der Tat eine wichtige Rolle spielt, muß ja schon aus der bereits früher besprochenen Arbeit von T. Thorvaldson[8]) geschlossen werden, welche erstmalig zur Feststellung des regulären Tricalciumaluminathydrates geführt hat. Dies gilt um so mehr, als auch G. Assarsson[3]) bei seinen Untersuchungen über die Kristallisationsfolge der verschiedenen Calciumaluminathydrate bei 90° nur die reguläre Tri-Verbindung gefunden hat, während nach seinen Angaben bei 20° und bei 40° beide Formen des Tricalciumaluminathydrates, die reguläre und die hexagonale, je nach den Versuchsbedingungen auftreten.

II. Problemstellung

Aus dieser Zusammenstellung der wichtigsten an den Calciumaluminathydraten gemachten Beobachtungen und Untersuchungen geht hervor, daß die Meinungsverschiedenheiten sowohl über die Bildung als auch über die Beständigkeit der Verbindungen noch recht erheblich sind. Ich habe mir daher, um eine Klärung dieser Fragen herbeizuführen, eine doppelte Aufgabe gestellt; nämlich einmal, zu untersuchen, ob es bei normaler Raumtemperatur tatsächlich drei im Kalkgehalt verschiedene Calciumaluminathydrate gibt, und welche Kalkwasserkonzentrationen zu ihrer Beständigkeit notwendig sind; zweitens schien es mir von großer Wichtigkeit zu sein, festzustellen, welche Veränderungen eine Temperaturerhöhung in diesem System hervorruft.

Ich ging dabei von folgender Überlegung aus: Für den Fall der Existenz der drei Calciumaluminathydrate bei Raumtemperatur muß sich für jedes von ihnen ein Konzentrationsbereich des Kalkwassers finden lassen, innerhalb dessen die betreffende Verbindung beständig ist. Es müssen demnach drei deutliche Konzentrationsstufen auftreten, die man ermitteln kann, wenn man ein anhydrisches Calciumaluminat nacheinander mit Kalkwassermengen steigender Konzentration in Berührung bringt, vorausgesetzt natürlich, daß genügend Kalk vorhanden ist, um die höchstmögliche Stufe überhaupt zu erreichen.

Wenn nun eine Temperaturerhöhung eine Änderung dieses Systems etwa in dem Sinne bringt, daß eine der bei Raumtemperatur beständigen Verbindungen verschwindet oder durch eine andere ersetzt wird, so muß entsprechend eine Konzentrationsstufe weniger auftreten, oder es muß sich eine Stufenverschiebung zeigen.

Nach den Untersuchungen anderer Forscher tritt bei geringen Temperaturunterschieden die Umbildung einer Kristallart in eine andere nur langsam und undeutlich auf. Ich mußte daher von vornherein darauf achten, die beiden anzuwendenden Temperaturen so zu wählen, daß jede von ihnen in ein charakteristisches Temperaturgebiet fiel. Nur so war es dann möglich, mit Sicherheit Vergleiche zwischen den bei niedriger und den bei höherer Temperatur zu gewinnenden Ergebnissen anzustellen.

III. Versuchsausführung

A. Versuchsanordnung

1. Aufstellung des Arbeitsplanes

Bei der Anordnung meiner Versuche mußte ich die schon weiter oben dargelegten Bedingungen des hydrolytischen Gleichgewichtes in der Lösung berücksichtigen und vor allem versuchen, unter vollständigem Verbrauch der Ausgangssubstanz das Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem hydratisierten Bodenkörper zu erreichen. Da ich nun nach den Beobachtungen von H. Kühl, F. Thilo und A. Chi Yü von der Voraussetzung ausgehen konnte, daß die untere Beständigkeitsgrenze des Dicalciumaluminathydrates gegenüber dem Zerfall in die freien Hydroxyde bei einem Kalkwasser mit der Kalkkonzentration von 360 mg im Liter liegt, so kam es in erster Linie darauf an, die untere und die obere Beständigkeitsgrenze des Tricalciumaluminathydrates festzustellen.

Deshalb schien es mir am zweckmäßigsten, wasserfreies Tricalciumaluminat mit reinem Wasser und mit Kalkwässern steigender Konzentration zu behandeln. Wenn ich die Menge der anhydrischen Festsubstanz zu der Menge der zur Verfügung stehenden Lösung in passender Weise abstimmte — so daß also weder die eine noch die andere Kom-

ponente in großem Überschuß vorhanden war —, so mußte ich von reinem Wasser und von gesättigtem Kalkwasser aus je einen der beiden singulären Punkte erreichen, nämlich einmal die Grenze des Dicalciumaluminathydrates gegen das Tricalciumaluminathydrat, zum anderen die Grenze des Tricalciumaluminathydrates gegen das Tetracalciumaluminathydrat. Im folgenden werden diese Grenzen kurz als Di-Tri-Grenze bzw. Tri-Tetra-Grenze bezeichnet.

Wenn ich aber als Ausgangslösung ein Kalkwasser wählte, dessen Konzentration innerhalb der beiden Grenzen lag, so durfte sich durch die bloße Hydratation des Tricalciumaluminates der Kalkgehalt gegenüber dem der Ausgangslösung nicht ändern. Auch diese Folgerung ergibt sich zwangsläufig aus der Phasenregel.

Bei richtiger Bemessung der Ausgangsmengen gegeneinander konnte ich also unbedingt erwarten, unter Anwendung von Tricalciumaluminat alle überhaupt möglichen Hydrate festzustellen. Wenn ich jedoch unter der gleichen Voraussetzung die Hydratation beim Pentacalciumtrialuminat untersuchen wollte, so mußte ich mit einem ganz anderen Reaktionsbild rechnen. Sorgt man nämlich auch hier dafür, daß weder das Aluminat noch das Lösungsmittel in großem Überschuß vorhanden ist, so kann eine Anlagerung von Kalk bis zur Herstellung des Gleichgewichts zwischen der flüssigen Phase und neu gebildetem Tetracalciumaluminathydrat nicht stattfinden. Bei kalkreichster Ausgangslösung läßt sich höchstens eine Bildung von Di- neben Tricalciumaluminathydrat als wahrscheinlich voraussehen.

Ich beschloß daher, unter Beachtung dieser Gesichtspunkte sowohl beim Tricalciumaluminat als auch beim Pentacalciumtrialuminat die Einwirkung von Wasser und Kalkwasser zu untersuchen.

b) Schüttelversuche als Arbeitsverfahren

Wenn eine anhydrische Verbindung durch Wasserzusatz in ein oder mehrere Hydrate verwandelt wird, so kann bei schneller Reaktion ein

vollständiges Aufbrauchen der Ausgangssubstanz erreicht werden. Man gelangt so zu einem Gleichgewicht, das, wie schon einleitend auseinandergesetzt wurde, durch den Grad der Hydrolyse der entstehenden Verbindungen bestimmt ist.

Es kann aber unmöglich sein, dieses Gleichgewicht zu erreichen, wenn die Reaktion sehr langsam verläuft, oder wenn sie durch irgendwelche auftretenden Hemmungen vorzeitig zum Stillstand gebracht wird. Solche Störungen treten bei silikatischen und aluminatischen Verbindungen besonders häufig auf, und zwar als Gelhüllen, die sich um das unverbrauchte Korn herumlegen können und dieses so vor weiterer Reaktion schützen.

Bei der Hydratation des Portlandzementes und anderer Mörtelstoffe ist nun dieser Fall in ganz besonders starkem Maße gegeben. Hier handelt es sich um Reaktionen, die sich zwischen dem Anmachewasser und den Mörtelstoffen, also in einem System fest-flüssig abspielen, in welchem der flüssige Anteil sehr gering ist im Verhältnis zu den schwerlöslichen festen Stoffen. Die Reaktionen verlaufen sehr langsam, und die Untersuchung der komplizierten Systeme in erhärtenden Mörtelmaterialien ist sehr schwierig, denn unzersetzte Mörtelstoffe und Neubildungen, beide schwer löslich, bestehen immer nebeneinander. Man hat versucht, diese Schwierigkeit zu überwinden, indem man die Mörtelsubstanz weitgehend zerkleinerte und die Menge der flüssigen Phase vermehrte; man hoffte, so durch völligen Verbrauch der Mörtelstoffe in absehbarer Zeit Möglichkeiten für ein Gleichgewicht zwischen Neubildungen und flüssiger Phase zu schaffen. Auch dieser Weg führte nicht zum Ziel.

Das von H. Kühl und T. Wang[14]) vorgeschlagene Verfahren brachte gegenüber diesen Schwierigkeiten einen wesentlichen Fortschritt. Kühl und Wang verwendeten nicht Zementmehl, sondern grobe Zementgrieße zum Studium des Hydratationsvorganges. Durch heftiges Schütteln dieser Grieße mit Kalkwasser erreichten sie so einen Reaktionsvorgang, der einmal dem im Mörtelbrei vor sich gehenden weitgehend ähnelte, andererseits aber auch

gestattete, rein mechanisch die Neubildungen vom unzersetzten Grieß und von der flüssigen Phase zu trennen. Getrennte Analysen von Neubildungen, Grieß und flüssiger Phase führten zu tieferen Einblicken sowohl in die Art der Neubildungen als auch in den Reaktionsmechanismus zwischen Zement und Anmachewasser.

Das von H. Kühl und T. Wang angewandte Verfahren ist später im hiesigen Institut von H. Berchem[11]), F. Kaempfe[17]) und A. Chi Yü[1]) weiter entwickelt worden. Wenn ich nun bei meinen Versuchen einen sicheren Einblick in die auftretenden Neubildungen gewinnen wollte und ein völliges Aufbrauchen der Substanz nicht erreichen zu können glaubte, so war es auch für mich zweckmäßig, das obige Verfahren anzuwenden.

c) Verwendung verschieden gefeinten Materials

Auf Grund dieser theoretischen Überlegungen beschloß ich daher, Untersuchungen sowohl mit Feinsubstanz als auch mit Grieß anzustellen. Ich wollte bei Verwendung von Feinsubstanz die in der Lösung vor sich gehenden Veränderungen bis zur Einstellung des Gleichgewichtes untersuchen. Um etwaige, durch das Auftreten von gelartigem Tonerdehydrat mögliche Störungen zu beseitigen, hielt ich es für zweckmäßig, den Versuchen mit Feinsubstanz eine kleine Menge Normensand zuzusetzen. Der Sand hatte dann eine doppelte Aufgabe zu erfüllen, nämlich einmal, durch mechanischen Abrieb die etwa gebildeten Gelhüllen wieder zu zerstören, andererseits auch die Möglichkeit zu geben, irgendwelche Zusammenballungen, die ja gerade bei Berührung der schnellbindenden anhydrischen Calciumaluminate mit Wasser leicht eintreten, zu zerteilen. Da der Sand außerdem auch auf die Substanz beim Schütteln dauernd zerkleinernd wirkt, konnte ich so eine bedeutend raschere Einstellung des Gleichgewichtes erwarten.

Führten diese Versuche nicht zur Klärung aller offenen Fragen, so boten mir die Grießversuche immer noch die Möglichkeit, nach Beendigung der Reaktion den zu Boden fallenden unverbrauchten

Grieß mechanisch von den schwebenden Neubildungen zu trennen, diese so unmittelbar zu erfassen und so Einblicke in den Ablauf des Hydratationsvorganges zu gewinnen.

Bei den Grießversuchen setzte ich, um einen Abrieb der Grießkörner und damit eine Erschwerung der Trennung von den Neubildungen zu verhindern, keinen Sand zu den Reaktionsflüssigkeiten hinzu.

d) Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen

Nach den einleitend gemachten Ausführungen spielt die Temperatur bei der Bildung der hydratischen Calciumaluminate, insbesondere des Tricalciumaluminathydrates, eine entscheidende Rolle; schon bei 25° hat man eine andere Kristallform beobachtet als bei 20°. Wenn nun bei einer höheren Temperatur ein anderes Hydrat beständig ist als bei 20°, so muß sich auch zwangsläufig das hydrolytische Gleichgewicht in der Lösung ändern, was wiederum eine Verschiebung der Konzentrationsstufen hervorrufen muß.

Um diese Unterschiede möglichst deutlich zu erkennen, wählte ich für meine Versuche neben der Raumtemperatur von 20° eine erhöhte Temperatur von 37°; eine noch höhere Temperatur ließ der mir zur Verfügung stehende Thermostat nicht zu.

2. Herstellung der Versuchsmaterialien

Zur Herstellung der Versuchsmaterialien benutzte ich Calciumcarbonat „gefällt D. A. B. 6" und Aluminiumoxyd „rein" von Schering-Kahlbaum A. G.

Da das Tricalciumaluminat durch Zusammenschmelzen seiner Komponenten wegen seines inkongruenten Schmelzens nicht darstellbar ist, wählte ich das von Thorvaldson angegebene Herstellungsverfahren. Die im richtigen Verhältnis abgewogene Rohmischung wurde auf Platinblechen im elektrischen Ofen mehrmals mehrere Stunden auf 1350° erhitzt. Nach dem dritten Brande zeigten 4 entnommene Proben nach der Methode von Emley[15]) keinen freien Kalk mehr. Die Reinheit der Substanz wurde durch chemische und mikroskopische Untersuchung bestätigt.

Auf diesem bisher ausschließlich bei der Herstellung des Tricalciumaluminates begangenen Wege ist nur ein feinpulveriges Produkt zu bekommen; es läßt sich so leicht zerdrücken, daß man eine größere Menge bestimmter Korngröße, also Grieß, nicht aussieben kann.

Einer Anregung von Herrn Prof. Kühl folgend versuchte ich daher, auf einem Umwege Tricalciumaluminat in derartig festen Stücken darzustellen, daß es möglich sein mußte, aus diesen durch Zerstoßen größere Mengen jeder beliebigen Korngröße herzustellen.

Ich sagte mir, daß eine Schmelze von der Zusammensetzung des Tricalciumaluminates aus Pentacalciumtrialuminat und freiem Kalk bestehen müsse, und daß eine solche Schmelze durch anhaltendes Tempern im elektrischen Ofen, also durch eine Reaktion in der festen Phase, in Tricalciumaluminat umgewandelt werden würde.

Ich machte also im elektrischen Ofen frisch hergestelltes Tricalciumaluminatpulver mit Wasser an und formte es zu etwa 15 cm langen Stangen. Diese wurden getrocknet und dann im Acetylen-Sauerstoffgebläse tropfenweise abgeschmolzen. Die gelblichen, etwa erbsengroßen Stücke wurden nun im elektrischen Ofen 6 Stunden auf 1400° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten die Stücke ein fast weißes Aussehen und zeigten einen Gehalt an freiem Kalk von nur noch 0,7 %. Nochmaliges Erhitzen bewirkte ein weiteres Absinken des freien Kalkes. Die Stücke hatten nach Beendigung des Temperns nichts von ihrer Härte verloren und ließen sich gut zu Grieß zerkleinern. Ich stellte mir eine Fraktion zwischen den Sieben DIN 40 (= 1600 Maschen/qcm) und DIN 50 (= 2500 Maschen/qcm) her.

Das Pentacalciumtrialuminat, das kongruent schmilzt, konnte direkt im Acetylen-Sauerstoffgebläse durch Zusammenschmelzen der im richtigen Verhältnis abgewogenen Rohmischung dargestellt werden. Die Analyse ergab völlige Reinheit des Präparates. Das Schmelzprodukt war so hart, daß ich mir durch Zerstoßen leicht sowohl Grießfraktion als auch Feinsubstanz herstellen konnte.

3. Auswahl der geeigneten Arbeits- und Meßverfahren

Wie schon weiter oben gesagt, ist das richtige Verhältnis von Substanzmenge und Lösung zueinander von wesentlichem Einfluß auf die Bildung der Hydrate.

Ich wählte für alle Versuche mit Feinsubstanz ½ Gramm Aluminat auf 75 cm^3 Lösung, für die Grießversuche 1 Gramm Aluminat auf 75 cm^3 Lösung. Als Reaktionsgefäße benutzte ich große, mit Gummistopfen verschlossene, reagenzglasähnliche Gefäße von 100 cm^3 Inhalt. Gläser wie Stopfen waren schon lange im Institut für kalkhaltige Lösungen im Gebrauch, so daß die Gefahr der Herauslösung von Alkalien als beseitigt gelten konnte. Die Gläser wurden in einem der beiden Wasserthermostaten mit Rührvorrichtung eingespannt, die im hiesigen Institut für verschiedene Temperaturen betrieben werden können. Die Temperatur wurde bei beiden Thermostaten durch Toluolregler konstant gehalten, und zwar gestattete der auf 20° elektrisch geheizte Thermostat eine Temperaturgenauigkeit von ± 0,1°, während bei dem mit Gas auf 37° geheizten Thermostaten die Temperatur um ± 0,3° schwankte.

Um einen ersten Überblick über die beim Schütteln von Tricalciumaluminat mit Kalkwässern vor sich gehenden Konzentrationsänderungen in der Lösung zu erhalten, verfolgte ich die Änderung des p_H-Wertes mit Hilfe eines Betriebsionometers nach Trénel von der Firma Lautenschläger, München, das ich mit Kalkwässern verschiedener Konzentration bei 20° eichte. Bei diesen Messungen zeigte sich überraschenderweise, daß die p_H-Werte zu Beginn der Reaktion von beiden Seiten her, also von reinem Wasser und von gesättigtem Kalkwasser aus, einem Mittelwert zustrebten. Bei längerer Berührung der Lösung mit der Festsubstanz stiegen jedoch die p_H-Werte der Lösungen, deren Ausgangskonzentration über 600 mg CaO/L lag, wieder in Richtung ihres Ausgangswertes an.

Nach diesen als Vorversuche zu betrachtenden Ergebnissen war der Weg, den ich für meine Untersuchungen nehmen mußte, gegeben. Ich mußte die

Änderung der Kalkkonzentration in der Lösung mit der Zeit solange verfolgen, bis die Kalkwerte — nach Überwindung irgendwelcher Zwischenstufen — schließlich konstant blieben.

Ich mußte nun entscheiden, welches Analysenverfahren ich für meine Versuche verwenden wollte. Die Lösungen enthielten nach Beendigung der Reaktion neben Calciumaluminat noch Calciumhydroxyd und möglicherweise freie Tonerde. Ich hatte zunächst daran gedacht, auch bei meinen Hauptversuchen die Bestimmung des freien Kalkhydrates mit dem Ionometer vorzunehmen. Der Apparat arbeitete aber mit einem Meßfehler von $\pm$ 0,05 p_H, was im Gebiet der kalkreichen Lösungen einem Fehler von $\pm$ 50 mg CaO/L entspricht. Die p_H-Messungen konnten daher zum Vergleich mit gewichtsanalytisch bestimmten Kalk- und Tonerdemengen nicht herangezogen werden; ich beschloß deshalb, sie für die Analyse meiner Lösungen nicht zu verwenden.

Der Versuch der elektrometrischen Titration einiger Lösungen verlief gleichfalls unbefriedigend. Durch n/10 Salzsäure wurden nicht das Calciumhydroxyd, dann das Calciumaluminat und schließlich die Tonerde stufenweise nacheinander titriert, sondern die Titration des Calciumaluminates ging von einem gewissen p_H an zweifellos neben der des Calciumhydroxydes her.

Auch bei der Titration mit Hilfe von verschiedenen Indikatoren zeigte es sich, daß die Trennung des an Tonerde gebundenen Kalkes vom Calciumhydroxyd nicht gelang.

Ich habe schließlich auf die gesonderte Bestimmung des freien Calciumhydroxydes überhaupt verzichtet und mich mit der analytischen Bestimmung des Gesamtkalkes begnügt. Für diese analytische Bestimmung erwies sich neben der gravimetrischen Methode die Titration mit n/10 Salzsäure und Phenolphtaleïn als Indikator als geeignet. Der Umschlagspunkt des Phenolphtaleïns liegt zwischen p_H 8,5 und 10. Ich konnte feststellen, daß die durch Titration gefundenen Werte nur um höchstens 0,7 mg für 75 cm^3 niedriger waren, als

die durch Wägung ermittelten. Die Tonerde wurde in allen Lösungen durch Wägung bestimmt.

Zur Trennung meiner Lösungen von den Neubildungen und von den unzersetzten Resten der Ausgangssubstanz benutzte ich Cellafilter von der Membranfilter-Gesellschaft in Göttingen. Nachdem die Schüttelgläser nach Beendigung der Reaktion aus dem Thermostaten herausgenommen waren, wurde ihr Inhalt unter Kohlensäureabschluß durch ein Cellafilter abgesaugt. Die klare Lösung wurde gewogen und in ihr erst der Kalk durch Titration, dann die Tonerde durch Wägung bestimmt.

Bei der Verwendung von Grieß als Ausgangsmaterial gelang es mir, am Ende der Reaktion die Neubildungen vom unverbrauchten Grieß zu trennen. Von den 75 cm^3 Lösung, die mir zur Verfügung standen, wurden 25 cm^3 nach dem oben beschriebenen Verfahren von den Neubildungen getrennt; der Rest von 50 cm^3 wurde mit den Neubildungen durch ein Sieb von 10 000 Maschen/qcm gesaugt und mit Alkohol quantitativ in die Saugflasche gespült. Hierbei blieb der unverbrauchte Grieß auf dem Sieb liegen. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbad abgedampft; dann wurde in allen Lösungen, auch den von den Neubildungen getrennten, sowohl Kalk als auch Tonerde durch Wägung bestimmt.

B. Versuchsergebnisse

Bei allen Reaktionen, die, wie die Hydratation der Calciumaluminate, oft von unkontrollierbaren Nebenreaktionen und Gleichgewichtsstörungen begleitet sein können, ist es besonders wichtig, sich zu überzeugen, daß sich der aus den Analysenergebnissen hervorgehende Reaktionsablauf jederzeit reproduzieren läßt. Ich machte deshalb zu einer großen Anzahl meiner Versuche Parallelversuche und konnte in allen Fällen eine gute Übereinstimmung feststellen. Zwei Beispiele solcher Parallelversuche, die als typisch gelten können, sind in Tafel 1 zusammengestellt.

Die Tafel 1 zeigt, daß die Abweichungen in den Einzelwerten gering sind; das tritt besonders deutlich zu Tage, wenn man an Stelle der errechneten Kon-

Tafel 1

		Reihe 1		Reihe 2	
Versuchsmaterial		3 CaO · Al_2O_3		5 CaO · 3 Al_2O_3	
Dauer des Versuches		3 Tage		2 Tage	
Ausgangsflüssigkeit		Kalkwasser (500 mg CaO/L)		reines Wasser	
		Versuch a	Versuch b	Versuch a	Versuch b
Endkonzentration	CaO	556	577	406	422
	Al_2O_3	68	60	348	332

zentrationen pro Liter die analytisch ermittelten Einzelwerte der Konzentrationen in 75 cm^3 vergleicht. Dann nimmt die Zahlenzusammenstellung für die Endkonzentration folgende Gestalt an:

	Reihe 1		Reihe 2	
	Versuch a	Versuch b	Versuch a	Versuch b
CaO	41.7	43.3	30.5	31.6
Al_2O_3	5.1	4.5	26.1	24.9

Wie man sieht, gehen die Abweichungen kaum über die unvermeidlichen Analysenfehler hinaus.

1. Versuche bei 20°

a) mit Feinsubstanz

α) Versuche mit 3 CaO · Al_2O_3

Nachdem die Vorversuche bereits hatten erkennen lassen, daß es verschiedene Konzentrationen des Kalkwassers gibt, die mit Aluminathydraten im Gleichgewicht stehen können, war es für mich zunächst gegeben, zu untersuchen, in welchen Zeiten und auf welchen Wegen diese Gleichgewichte erreicht werden.

Ich stelle mir Lösungen mit genau abgestuften Kalkkonzentrationen her, und zwar von reinem Wasser bis zu gesättigtem Kalkwasser (1230 mg CaO/L) im Abstande von jedesmal 100 mg CaO/L.

Diese Lösungen schüttelte ich mit Tricalciumaluminat während verschiedener Zeitabschnitte, von 10 Minuten steigend bis zu 6 Wochen.

Die äußere Veränderung der Reaktionsflüssigkeiten war sehr interessant. Während nach 10 Minuten kaum eine leichte Trübung zu sehen war, zeigten die Versuche mit zweistündiger Schütteldauer nach beendeter Reaktion schon starke Neubildungen. In den ersten Stunden hatten die Neubildungen bei fast allen Lösungen mit Ausnahme des ursprünglich gesättigten Kalkwassers, das nur eine milchige Trübung zeigte, einen starken Seidenglanz. Dieser Seidenglanz war zum Schluß aber nur bei allen den Versuchen zu sehen, deren Anfangskonzentration zwischen reinem Wasser und Kalkwasser von 500 mg CaO/L gelegen hatte; dagegen zeigten die Versuche mit stärker kalkhaltigen Ausgangslösungen am Ende der Reaktion alle eine undurchsichtige Trübung.

Das Auftreten des Seidenglanzes der suspendierten Teilchen, die in der Literatur schon öfter erwähnt ist, ist offenbar durch eine bestimmte Kristallart bedingt, und ebenso auch die in stark kalkhaltigen Lösungen auftretende milchige Trübung, und ich konnte oft schon aus dieser rein äußeren Beobachtung schließen, ob die eine oder die andere der möglichen hydratischen Verbindungen vorlag.

Die einzelnen nach verschiedenen Zeiten ermittelten Versuchsergebnisse sind in der Zahlentafel 2 zusammengestellt.

In Spalte 1 der Tafel 2 sind die Kalkkonzentrationen der Ausgangslösungen eingetragen (die Tonerdekonzentration ist ja für alle Ausgangslösungen 0). In den Spalten 2 bis 9 findet man die nach verschiedenen Zeiten durch Analyse ermittelten Werte für Kalk und Tonerde. Sämtliche Zahlen sind auf Milligramm pro Liter umgerechnet.

Bei näherer Betrachtung der Zahlen fällt zunächst auf, daß sich fast alle Kalkwerte zu Beginn der Reaktion von beiden Seiten her einem Punkte nähern, der etwa bei 560 mg CaO/L liegt; bei längerer Schütteldauer steigen jedoch die Kalkwerte der Versuche mit einer Ausgangslösung von mehr als 600 mg pro Liter Anfangskonzentration allmählich wieder an, während sich die Kalkkonzentrationen der Versuche

Tafel 2

Ergebnisse der Versuche mit Tricalciumaluminat bei 20°

1		2	3	4	5	6	7	8	9
CaO der Ausgangslösung		Nach einer Schüttelzeit von							
		10 Min.	2 Std.	1 Tag	3 Tag.	7 Tag.	14 Tag.	4 Woch.	6 Woch.
		Zahlen in Milligramm pro Liter							
0	CaO	483	502	552	543	555	561	553	
	Al_2O_3	295	76	94	71	92	75	66	
100	CaO			510	569				
	Al_2O_3			95	—				
200	CaO			513	560		561		
	Al_2O_3			73	—		77		
300	CaO			529	550				
	Al_2O_3			70	—				
400	CaO		527	541	491	530	567		
	Al_2O_3		66	80	12	73	77		
500	CaO			523	556				
	Al_2O_3			75	68				
600	CaO			500	491	592	569	606	542
	Al_2O_3			73	—	68	18	—	21
700	CaO			521	459				611
	Al_2O_3			76	—				20
800	CaO		565	533	542	716	745		700
	Al_2O_3		63	90	92	6	8		3
900	CaO			504	543				777
	Al_2O_3			72	—				11
1000	CaO			514	858		892		881
	Al_2O_3			74	—		0		3
1100	CaO			543	938				945
	Al_2O_3			69	—				3
1230	CaO	1084	802	870	1015	1062	1079	1060	1052
	Al_2O_3	6	3	11	3	13	2	3	1

mit einem ursprünglichen Kalkgehalt von 0 bis 500 mg CaO/L nicht mehr ändern.

Das Endbild, das sich nach einer Reaktionsdauer von 6 Wochen ergibt, zeigt deutlich — ohne zunächst den Reaktionsweg zu berücksichtigen —, daß sich die Ausgangslösungen mit 0 und 1230 mg Kalk im Liter je einer für sie typischen Endkonzentration nähern, und daß zwischen diesen beiden Werten alle anderen Endkonzentrationen eingeschlossen sind. Die untere Grenze liegt bei etwa 560 mg CaO/L, die obere bei etwa 1070 mg CaO/L.

Viel deutlicher wird dieses Bild in der graphischen Darstellung in Figur 1.

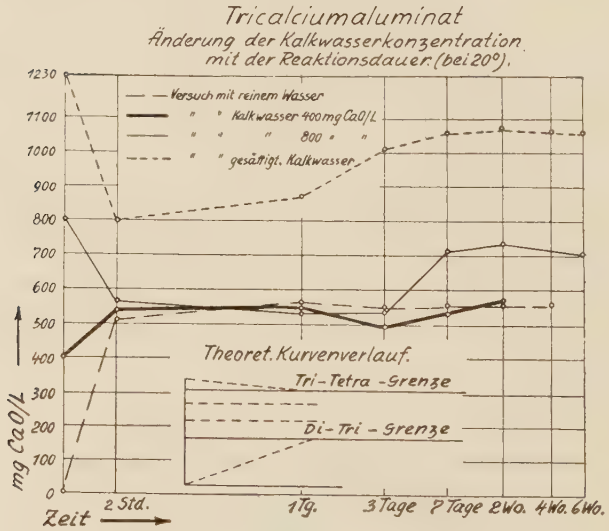

Fig. 1

In Figur 1 sind einige besonders interessante Versuche in ihrem Reaktionsablauf eingetragen. Auf der Ordinate sind die Kalkkonzentrationen der Ausgangslösungen in Milligramm pro Liter, auf der Abszisse, hier logarithmisch, ihre Veränderungen mit der Zeit eingezeichnet. Eine Nebenfigur stellt den theoretisch zu erwartenden Kurvenverlauf dar für den Fall der Existenz dreier hydratischer Verbindungen.

Vergleicht man beide Figuren miteinander, so zeigt sich, daß bei Annäherung an den Endzustand eine

weitgehende Übereinstimmung herrscht. Dagegen sind zwei wesentliche Abweichungen des gefundenen und des theoretischen Kurvenverlaufes festzustellen. Einmal ist, vor allem in den stark kalkhaltigen Lösungen, der Reaktionsverlauf nicht gradlinig; er zeigt in den ersten Zeiten starke Unregelmäßigkeiten. Zweitens werden im mittleren Gebiet, wo also der Beständigkeitsbereich des Tricalciumaluminathydrates liegen muß, die Ausgangskonzentration in keinem Fall wieder ganz erreicht, wie es eigentlich sein müßte, weil im Beständigkeitsgebiete des Tricalciumaluminathydrates die anhydrische Verbindung weder zur Aufnahme noch zur Abgabe von Kalk Veranlassung hat, es sich bei der Hydratation also nur um eine reine Wasseranlagerung handeln kann.

Diese Beobachtungen lassen sich vielleicht folgendermaßen erklären:

Beim Schütteln von Tricalciumaluminat mit gesättigtem Kalkwasser muß zuerst die Bildung von Tetracalciumaluminathydrat eintreten, und zwar solange, bis die Konzentration die Tetra-Tri-Grenze erreicht hat. In Wirklichkeit wird aber, wie die Zahlen zeigen, diese Grenze erheblich unterschritten, denn nach zwei Stunden ist der Kalkgehalt der Lösung bereits von 1230 auf 802 mg CaO/L abgefallen. Danach muß man annehmen, daß bei genügendem Kalkangebot aus der Lösung die Bildung des Tetracalciumaluminathydrates sehr stark begünstigt ist und primär auch da eintritt, wo die Gleichgewichtsbedingungen für dieses kalkreichste Aluminathydrat nicht gegeben sind, eine Annahme, die sich durchaus mit den von Assarsson gemachten Beobachtungen der Kristallisationsfolge der verschiedenen Calciumaluminathydrate im Einklang befindet. Da nun die Tetra-Verbindung bei einem Kalkgehalt von 802 mg/L unbeständig ist, so muß allmählich ein Teil derselben unter Kalkabgabe an die Lösung in Tricalciumaluminathydrat übergehen, bis der singuläre Punkt in der Konzentration der Lösung erreicht ist.

Auch für die in das Gebiet des Tricalciumaluminathydrates fallenden Ausgangslösungen kann das primäre Absinken des Kalkgehaltes nur der Bildung des Tetracalciumaluminathydrates zugeschrieben

werden, dessen starke Bildungstendenz auch hier noch zum Ausdruck kommt. Selbstverständlich muß auch hier bei Einstellung des Gleichgewichtes Umwandlung in das kalkärmere Hydrat folgen.

Anders liegt der Fall für reines Wasser als Ausgangsflüssigkeit. Hier kann die Bildung von Tetracalciumaluminathydrat nicht in Frage kommen, da wegen des völligen Fehlens von Kalk in der Lösung die Voraussetzung für die Entstehung dieser Verbindung offensichtlich nicht gegeben ist, mag ihre Bildungstendenz auch noch so groß sein. Würde sie aber dennoch gebildet, so hätte später bei der folgenden Umbildung in ein kalkärmeres Hydrat der Kalkgehalt in der Lösung weiter ansteigen müssen. Eine solche Möglichkeit ist indessen mit den in der Tafel 2 zusammengestellten Beobachtungen nicht in Einklang zu bringen. Die Hydratation des Tricalciumaluminates mit Wasser führt vielmehr zweifellos sofort zum Dicalciumaluminathydrat; hierbei geht fortwährend Kalk in die Lösung, und zwar solange, bis die höchstmögliche Kalkwasserkonzentration für die Beständigkeit der Di-Verbindung, nämlich die Di-Tri-Grenze, erreicht ist. Von diesem Augenblick an scheidet sich nur noch Tricalciumaluminathydrat aus. Zum Beweis, daß sich aus wässerigen Lösungen im wesentlichen ein anderes Hydrat als aus gesättigtem Kalkwasser ausscheidet, kann auch das schon erwähnte seidenglänzende Aussehen der Neubildungen angeführt werden. Die mit reinem Wasser angesetzten Versuche behalten diesen Glanz bis zum Ende der Reaktion unvermindert bei.

Es handelt sich nun darum, festzustellen, welche Rolle der Tonerde in diesen kalkreichen Systemen zukommt. H. Kühl, F. Thilo und A. Chi Yü sind bei ihren Untersuchungen über die Hydratation des Monocalciumaluminates zu der Auffassung gelangt, daß dieses Aluminat zunächst als solches in Lösung geht und sich dann in der Lösung unter Bildung von Dicalciumaluminathydrat und unter gleichzeitiger Abscheidung von freier Tonerde hydratisiert, welch' letztere zunächst kolloidal in Lösung bleibt, dann aber langsam teilweise koaguliert und sich absetzt. Da die Bildung eines kalkreicheren Hydrates nicht möglich ist, gelangt man bei diesen Versuchen schließlich zum Gleichgewicht zwischen Aluminium-

hydroxyd, Dicalciumaluminathydrat und der flüssigen Phase. Nach Erreichung des Gleichgewichtes werden die Endkonzentrationen der echt gelösten Bestandteile in der flüssigen Phase mit 360 mg Kalk und 109 mg Aluminiumhydroxyd pro Liter angenommen. Daneben wurden selbst nach Monaten noch kleine Mengen (54 mg) kolloidaler Tonerde gefunden, welche am Lösungsgewicht nicht unmittelbar beteiligt sind.

Die Hydratation des Tricalciumaluminates führt dagegen immer zu bedeutend kalkreicheren Systemen, in denen nur kleinere Mengen freier Tonerde zu erwarten sind. Bei der Hydratation mit reinem Wasser geht das Tricalciumaluminat zunächst als solches in Lösung, denn nach einer Schütteldauer von 10 Minuten sind 483 mg Kalk und 295 mg Tonerde in Lösung, was fast genau dem Molekular-Verhältnis 3 : 1 entspricht. Dann beginnt die Abscheidung des Dicalciumaluminathydrates; gleichzeitig wird durch den in Lösung verbleibenden Kalk die Konzentration der flüssigen Phase solange erhöht, bis schließlich die Di-Tri-Grenze erreicht ist. Dabei muß die Konzentration der echt gelösten Tonerde mit steigendem Kalkgehalt allmählich abnehmen. Wenn nun zwei hydratische Verbindungen, hier also die Di- und die Tri-Verbindung, nebeneinander mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht sind, muß die Tonerdekonzentration, d. h. die Menge Tonerde in Milligramm, die sich in irgendeiner Form in einem Liter Wasser in echter Lösung befindet, der Löslichkeit des kalkreicheren, also schwerer löslichen, Hydrates entsprechen. Daraus folgt, daß der von mir ermittelte Wert von etwa 80 mg Al_2O_3/L der Löslichkeit des Tricalciumaluminathydrates entsprechen muß.

Verfolgt man die für die Tonerde ermittelten Werte im Gebiet der Tri-Verbindung, so sieht man, daß sie, wie zu erwarten ist, mit steigendem Kalkgehalt der Lösung weiter abnehmen, bis bei Erreichung der Tri-Tetra-Grenze die ermittelte Tonerdemenge in der Lösung der Löslichkeit des Tetracalciumaluminathydrates entspricht. Wie die Versuche mit gesättigtem Kalkwasser durchweg zeigen, ist diese außerordentlich gering.

Das Nicht-wieder-Erreichen der Ausgangskonzentration im Gebiet des Tricalciumaluminathydrates, also die zweite Abweichung des gefundenen vom theoretischen Kurvenverlauf, hat offenbar auch seinen Grund in dem verschiedenen Kristallisationsbestreben der einzelnen Hydrate. Wie der primäre starke Abfall des Kalkgehaltes bis auf etwa 550 mg Kalk pro Liter zeigt, ist das Bildungsbestreben des Tetracalciumaluminathydrates auch hier vorherrschend. Z. B. fiel der Kalkgehalt einer Lösung von 800 mg/L primär auf 550 mg/L ab und erreichte erst nach mehreren Wochen wieder 727 mg/L. Man muß wohl annehmen, daß die Tetra-Verbindung derartig reaktionsträge ist, daß ein letzter Rest zur Umwandlung in die Tri-Verbindung bedeutend mehr Zeit benötigt, als im Rahmen meiner Untersuchungen zur Verfügung stand. Übrigens wird sich später zeigen, daß man diese Beobachtung des Zurückbleibens der Endkonzentration hinter dem theoretischen Wert auch noch unter einem anderen Gesichtspunkte betrachten kann.

Im ganzen haben die Schüttelversuche von Tricalciumaluminat mit Wasser und Kalkwässern bei 20° folgendes Bild ergeben:

Bei einer Temperatur von 20° können mit kalk- und tonerdehaltigen Lösungen je nach der Menge der beiden Bestandteile drei verschiedene Calciumaluminathydrate im Gleichgewicht sein, nämlich:

1. Dicalciumaluminathydrat bei einem Gehalt der Lösung zwischen 360 und 560 mg Kalk pro Liter.
2. Tricalciumaluminathydrat bei einem Gehalt der Lösung zwischen 560 und 1070 mg Kalk pro Liter.
3. Tetracalciumaluminathydrat bei einem Gehalt der Lösung zwischen 1070 und 1230 mg Kalk pro Liter.

Im Gleichgewichtszustand entspricht die Menge der in Lösung befindlichen Tonerde der Löslichkeit des betreffenden Hydrates; sie beträgt für Tricalciumaluminathydrat etwa 80 und für Tetracalciumaluminathydrat weniger als 3 mg Tonerde pro Liter.

Aus den Versuchen geht weiterhin hervor, daß sich die drei Calciumaluminathydrate durch ihre Bildungsgeschwindigkeit deutlich voneinander unterscheiden. Während die Di-Verbindung bzw. die Tetra-Verbindung aus wässerigen bzw. stark kalkhaltigen Lösungen sehr schnell kristallisieren, bildet sich das Tricalciumaluminathydrat in seinem Beständigkeitsgebiet erheblich langsamer. Dies ist im wesentlichen die Ursache für den unregelmäßigen Reaktionsablauf bei der Hydratation.

β) Versuche mit Pentacalciumtrialuminat

Nachdem die Versuche mit Tricalciumaluminat die Existenz dreier im Kalkgehalt verschiedener Hydrate bewiesen hatten, versuchte ich nun, diese Beobachtungen durch entsprechende Versuche mit Pentacalciumtrialuminat zu ergänzen.

Dazu schien es zunächst nötig, sich klar zu machen, wie diese Versuche überhaupt verlaufen konnten. Da in dem Molekül des Pentacalciumtrialuminates weniger Kalk vorhanden ist, als nötig ist, um es bei der Hydratation mit reinem Wasser in Dicalciumaluminathydrat zu verwandeln, so muß die Hydratation offenbar nach der Gleichung

$$2\,(5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3) + n\,H_2O = 5\,(2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot n\,H_2O) + Al_2O_3 \cdot n\,H_2O$$

verlaufen. Das heißt, ein Sechstel der Tonerde muß durch den Hydratationsvorgang als solche in Freiheit gesetzt werden, dazu kommt noch eine gewisse Menge Tonerde aus der Hydrolyse des in Lösung gehenden Dicalciumaluminathydrates. Es folgt daraus, daß — von primären Zwischenbildungen abgesehen — die Bildung von Tetra- oder Tricalciumaluminathydrat bei der Einwirkung von Wasser überhaupt nicht in Frage kommt. Erst, wenn der Lösung von außen her soviel Kalk zugeführt wird, daß die gesamte freie Tonerde in Dicalciumaluminathydrat übergeführt werden kann, ist es möglich, durch weiteres Hinzufügen von Kalk die Di-Tri-Grenze zu erreichen. Eine einfache Rechnung ergibt, daß bei den von mir angewandten Mengen an Festsubstanz und Lösung dieser Fall auch bei Ver-

wendung von gesättigtem Kalkwasser nicht eintreten konnte.

Die Ausführung der Versuche nahm ich in derselben Weise vor, wie beim Tricalciumaluminat. Ich stellte mir bei 20° Lösungen her, die im Kalkgehalt von 0 bis 1230 mg CaO abgestuft waren, mit einem Abstand von je 100 mg pro Liter. Diese Lösungen schüttelte ich während verschiedener Zeitabschnitte mit Pentacalciumtrialuminat-Pulver.

Der äußere Befund der Reaktionsflüssigkeiten ähnelte dem der Versuche mit Tricalciumaluminat und reinem Wasser weitgehend. Die Lösungen zeigten starken Seidenglanz; nur blieb hier bei allen Lösungen, gleich welches ihre Ausgangskonzentration war, der Glanz immer erhalten, allerdings bei denen mit gesättigtem Kalkwasser schwächer als bei den mit reinem Wasser angesetzten Versuchen. Ich konnte daher schon aus diesen äußeren Anzeichen erkennen, daß die Einwirkung von Wasser oder Kalkwasser auf Pentacalciumtrialuminat in den von mir angewandten Mengen immer zur Bildung von Dicalciumaluminathydrat führt, daß aber beim Verwenden konzentrierterer Ausgangsflüssigkeiten primär vielleicht auch kalkreichere Aluminathydrate auftreten.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Zahlentafel 3 zusammengestellt.

Die Anordnung der Tafel 3 ist die gleiche, wie sie beim Tricalciumaluminat beschrieben wurde.

Wie ich bereits weiter oben auseinandergesetzt habe, mußte die Hydratation des Pentacalciumtrialuminates mit Wasser und Kalkwässern unter meinen Versuchsbedingungen zu dem gleichen Endzustand führen, den H. Kühl, F. Thilo und A. Chi Yü bei ihren Versuchen mit Monocalciumaluminat erreicht hatten, nämlich zu dem hydrolytischen Gleichgewicht zwischen freier Tonerde und Dicalciumaluminathydrat. Beim Vergleich meiner Ergebnisse mit den von Kühl, Thilo und Chi ermittelten Zahlen mußte ich aber feststellen, daß der Reaktionsablauf und das Reaktionsergebnis in beiden Fällen doch nicht ganz übereinstimmen.

Übereinstimmend mit Kühl, Thilo und Chi stellte ich in den ersten Zeiten der Reaktion eine erheb-

Tafel 3

Ergebnisse der Versuche mit Pentacalciumtrialuminat bei 20°

1		2	3	4	5	6	7
CaO der Ausgangslösung		Nach einer Schüttelzeit von 10 Min.	2 Std.	1 Tag	8 Tagen	14 Tagen	9 Woch.
		Zahlen in Milligramm pro Liter					
0	CaO	108	512	406	407	406	402
	Al_2O_3	119	765	348	—	177	—
100	CaO			399	414		
	Al_2O_3			—	—		
200	CaO			405	408		
	Al_2O_3			—	—		
300	CaO			403	405		
	Al_2O_3			—	—		
400	CaO			412	403		
	Al_2O_3			—	—		
500	CaO		432	422	398	390	
	Al_2O_3		160	548	—	201	
600	CaO			418	401		
	Al_2O_3			—	—		
700	CaO			447	408		
	Al_2O_3			—	—		
800	CaO			474	406		
	Al_2O_3			—	—		
900	CaO			582	398	420	
	Al_2O_3			—	—	176	
1000	CaO			650	471		
	Al_2O_3			—	—		
1100	CaO			744	529	480	
	Al_2O_3			—	—	81	
1230	CaO	1110	830	810	648	561	399
	Al_2O_3	17	18	21	11	42	—

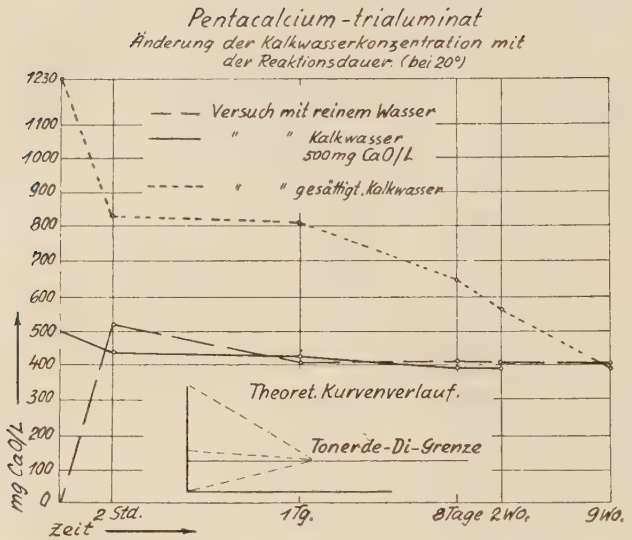

Fig. 2

liche Übersättigung der Lösung, besonders an Tonerde, fest; desgleichen fallen die Kalkkonzentrationen aller Lösungen im Verlauf der Reaktion langsam ab. Dagegen mußte ich einen wesentlichen Unterschied in der Tatsache erblicken, daß bei meinen Versuchen die Konzentrationen der Lösung an Kalk und Tonerde am Ende der Reaktion doch beträchtlich höher blieben, als sie von Kühl, Thilo und Chi für das Gleichgewicht als richtig angesehen worden sind. Ich glaube, diese Unterschiede darauf zurückführen zu müssen, daß mir im Rahmen meiner Untersuchungen nur eine Zeit von einigen Wochen zur Verfügung stand, während Kühl, Thilo und Chi ihre Versuche über mehrere Monate ausdehnen konnten und während dieser Zeit noch ständig Veränderungen in den untersuchten Systemen feststellen konnten.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, daß in den von mir untersuchten Systemen bei einer Endkonzentration von etwa 400 mg CaO/L und 180 mg Al_2O_3/L das Gleichgewicht tatsächlich noch nicht erreicht war, versuchte ich durch zwischenzeitliches Erwärmen der reagierenden Systeme die

Gleichgewichtswerte von Kühl, Thilo und Chi zu erreichen, oder ihnen wenigstens näher zu kommen.

Ich schüttelte 4 gleiche Gläser mit Pentacalciumtrialuminat und Kalkwasser von 500 mg Kalk pro Liter, beides in den üblichen Mengen, drei Tage lang bei 20°. Zwei der Gläser nahm ich nach dem ersten Tag aus dem Thermostaten heraus und hängte sie zwei Stunden lang in kochendes Wasser; danach brachte ich sie wieder zu den andern beiden Gläsern in den Thermostaten und nahm die 4 Gläser gleichzeitig nach dem dritten Tage heraus. Die Analyse der Lösungen auf Kalk und Tonerde ist in Zahlentafel 4 eingetragen. Die Versuche A sind konstant bei 20° behandelt, die Versuche B zeigen die durch zweistündiges Erhitzen eingetretenen Veränderungen.

Tafel 4

Ergebnis des Vergleichsversuches mit zwischenzeitlichem Erhitzen

	A ohne zwischenzeitlichem Erhitzen		B mit zwischenzeitlichem Erhitzen	
	a	b	a	b
CaO	413	407	383	376
Al_2O_3	291	274	189	196

Aus dieser Tafel geht hervor, daß die Konzentrationen an Kalk und Tonerde derjenigen Versuche, die zwischendurch kurz erwärmt worden waren, dem von Kühl, Thilo und Chi festgestellten Gleichgewichtszustand erheblich näher gekommen sind, und das berechtigt mich zu der Annahme, daß auch meine Versuche schließlich zu dem von Kühl, Thilo und Chi gefundenen Gleichgewicht geführt haben würden, wenn ich nur die Reaktionsdauer genügend lange hätte ausdehnen können.

Ich gebe daher den von Kühl, Thilo und Chi ermittelten Zahlen als den besser begründeten den Vorzug und nehme an, daß das hydrolytische Gleichgewicht zwischen Tonerde, Dicalciumaluminathydrat und Lösung bei einem Gehalt der Lösung von 360 mg CaO/L und 109 mg Al_2O_3/L liegt.

Der Verlauf der Schüttelversuche mit Pentacalciumtrialuminat ist auch in einer graphischen Dar-

stellung gezeigt. In Figur 2 sind die Kalkwerte der Ausgangslösungen auf der Ordinate, die Reaktionszeiten logarithmisch auf der Abszisse aufgetragen. Der Kurvenverlauf läßt deutlich erkennen, daß alle Lösungen dem hydrolytischen Gleichgewicht an der Tonerde-Di-Grenze zustreben.

b) Grießversuche

Wenn es mir auch gelungen war, durch Versuche mit Feinsubstanz die hydrolytischen Gleichgewichtsbedingungen der Calciumaluminathydrate bei 20° im wesentlichen zu klären, so gaben mir doch verschiedene Unregelmäßigkeiten in dem Reaktionsablauf bei der Hydratation Veranlassung, noch einige Versuche anzustellen, um unter Verwendung von Grießsubstanz nähere Einblicke in den Reaktionsablauf zu gewinnen. Die Grießversuche boten mir ja, wie schon weiter oben beschrieben wurde, die Möglichkeit, die Neubildungen von der flüssigen Phase und von den unverbrauchten Grießresten zu trennen.

Ich machte zuerst einige Versuche mit Tricalciumaluminat-Grieß und wählte dafür drei verschiedene Ausgangsflüssigkeiten, nämlich reines Wasser, Kalkwasser von 600 mg CaO/L und gesättigtes Kalkwasser. In der Tafel 5 sind in den senkrechten Spalten von links nach rechts zuerst die für reines Wasser, dann die für Kalkwasser von 600 mg CaO/L, schließlich die für gesättigtes Kalkwasser als Ausgangsflüssigkeit ermittelten Ergebnisse nebeneinander eingetragen, und zwar für jede der drei Ausgangsflüssigkeiten je ein Versuch mit sieben- und vierzehntägiger Schütteldauer.

In der ersten waagerechten Gruppe sind die durch Analyse ermittelten Kalk- und Tonerdekonzentrationen der Lösung, in der zweiten waagerechten Gruppe die der Neubildungen und in der dritten waagerechten Gruppe die aus den Analysenwerten berechneten Mengen an Kalk und Tonerde zusammengestellt, die der Bodenkörper abgegeben hat. Wie ich bereits eingangs beschrieben habe, verwendete ich von den 75 cm^3, die mir zur Verfügung standen, 25 cm^3 zur Analyse der Lösung und 50 cm^3 zur Analyse der Neubildungen. Die in

Tafel 5 eingetragenen Zahlen sind sämtlich auf die Gesamtmenge von 75 cm³ umgerechnet.

Tafel 5

Versuche mit Tricalciumaluminat-Grieß bei 20°
(Alle Zahlen in Milligramm in 75 cm³)

Kalk d. Ausgangslösung		0		45		92.3	
Schüttel-dauer		7 Tage	14 Tage	7 Tage	14 Tage	7 Tage	14 Tage
Lösung	CaO	31.6	30.2	37.0	32.8	72.0	62.6
	Al_2O_3	20.6	18.0	7.3	8.0	2.5	2.9
Neubildungen	CaO	406.4	434.2	403.0	397.2	478.0	555.4
	Al_2O_3	257.8	276.5	244.3	238.0	289.1	332.7
Molverhältnis der Neubildungen	$\frac{Al_2O_3}{CaO}$	1 : 2.87	1 : 2.86	1 : 3.00	1 : 3.03	1 : 3.00	1 : 3.04
Abgabe d. Bodenkörpers	CaO	438.0	464.4	395.0	385.0	457.7	525.7
	Al_2O_3	278.4	294.5	251.6	246.0	291.6	335.6
Molverhältnis d. Abgabe	$\frac{Al_2O_3}{CaO}$	1 : 2.86	1 : 2.87	1 : 2.86	1 : 2.85	1 : 2.86	1 : 2.85

Betrachtet man zunächst die Kalk- und Tonerdekonzentrationen in der Lösung, so sieht man, daß sie besonders bei den mit reinem Wasser angesetzten Versuchen erheblich von den bei Verwendung von Feinsubstanz erhaltenen Werten abweichen. Diese Abweichungen rühren daher, daß die Grieße bedeutend langsamer reagieren als das feine Pulver, und daß sich alle Zwischenbildungen infolge des Haftens an den Grießkörnern und der dadurch bedingten Inhomogenitäten erheblich langsamer in die stabilen Endprodukte umwandeln, wodurch die Erreichung des Gleichgewichtszustandes bedeutend verzögert wird.

Unter den anderen in der Tafel 5 eingetragenen Ergebnissen fällt besonders auf, daß das Molverhältnis der Tonerde- und Kalkmengen, die der Bodenkörper abgegeben hat, in allen Fällen 1 : 2,86

beträgt statt 1 : 3,0, wie es der Zusammensetzung der Ausgangssubstanz entsprechen würde.

Vielleicht läßt sich diese auffällige Erscheinung so erklären, daß sich schon bei Beginn der Reaktion Tetracalciumaluminathydrat am Grießkorn selbst abscheidet und hier eine große Stabilität besitzt. Dadurch geht eine gewisse Menge Kalk für das reagierende System verloren und das Molverhältnis der erfaßbaren Neubildungen bleibt bezüglich der Höhe des Kalkgehaltes hinter dem theoretisch zu erwartenden zurück.

Andererseits kann man aber auch vielleicht an die Möglichkeit denken, daß das Gitter des Tricalciumaluminates strukturelle Unterschiede aufweist, ähnlich wie das Gitter des Tricalciumsilikates nach Bauelementen $2\,CaO \cdot SiO_2$ und CaO geschichtet ist[15], [16]). Nimmt man in dieser Art an, daß im Gitter des Tricalciumaluminates von 24 Molekülen Kalk und 8 Molekülen Tonerde 4 Moleküle Kalk und 1 Molekül Tonerde in einem bevorzugten Verbande stehen, so verbleibt ein anders gearbeiteter Gitterrest aus 20 Molekülen Kalk und 7 Molekülen Tonerde mit dem Molverhältnis 1 : 2,86. Man hätte sich demnach vorzustellen, daß bei der Hydratation der kalkärmere Teil, der dem Molverhältnis 1 : 2,86 entspricht, in Lösung geht, während der kalkreichere Rest im oder am Bodenkörper verbleibt.

Vielleicht gibt diese Theorie auch die Erklärung für die weiter oben gemachte Feststellung, daß die Lösungen im Gebiet des Tricalciumaluminathydrates ihren ursprünglichen Kalkgehalt nicht, oder doch nur sehr langsam, wieder erreichen.

Betrachtet man schließlich die Werte für das Molverhältnis der Neubildungen, so zeigt sich, daß sie bei den mit Wasser angesetzten Versuchen aus einer Mischung von Di- und Tricalciumaluminathydrat und bei den mit Kalkwasser mittlerer Konzentration angesetzten Versuchen nur aus Tricalciumaluminathydrat bestehen. Beides entspricht dem theoretisch zu erwartenden Ergebnis. Bei gesättigtem Kalkwasser als Ausgangslösung beträgt jedoch das Molverhältnis der Neubildungen wider Erwarten nur 1 : 3,04. Dies ist der Ausdruck da-

für, daß ein verhältnismäßig zu großer Kalkanteil beim Bodenkörper verbleibt, sei es, weil sich unmittelbar am Korn intermediär Tetracalciumaluminathydrat bildet, sei es, weil der strukturelle Gitterbau des Tricalciumaluminates das gleichmäßige Inlösunggehen des Kalkes ausschließt.

Um auch beim Pentacalciumtrialuminat einen Einblick in den Reaktionsablauf bei der Hydratation zu gewinnen, machte ich mit diesem Aluminat gleichfalls einige Grießversuche. Diese Versuche zeigten schon äußerlich einen weitreichenden Parallelismus mit denen mit Feinsubstanz, weil auch bei diesen Versuchen die Neubildungen ausgesprochenen Seidenglanz hatten.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse der Versuche sind in Tafel 6 zusammengestellt, und zwar in der gleichen Anordnung, wie bei den Versuchen mit Tricalciumaluminat-Grieß.

Tafel 6

Versuche mit Pentacalciumtrialuminat-Grieß bei 20°
(Alle Zahlen in Milligramm in 75 cm³)

Kalk d. Ausgangslösung		0		45		92.3	
Schüttel-dauer		14 Tage	28 Tage	14 Tage	28 Tage	14 Tage	28 Tage
Lösung	CaO	31.6	32.4	28.7	30.8	46.4	42.3
	Al_2O_3	14.9	11.7	23.7	17.0	3.7	0.9
Neu-bildungen	CaO	346.0	339.6	92.7	266.7	39.1	34.2
	Al_2O_3	388.5	413.3	92.7	292.7	26.6	21.3
Molverhältnis der Neubildungen	$\frac{Al_2O_3}{CaO}$	1 : 1.62	1 : 1.49	1 : 1.82	1 : 1.66	1 : 2.67	1 : 2.92
Abgabe d. Bodenkörpers	CaO	377.6	372.0	76.4	252.5	—6.8	—15.8
	Al_2O_3	403.4	425.0	116.4	309.7	30.3	22.2
Molverhältnis d. Abgabe	$\frac{Al_2O_3}{CaO}$	1 : 1.70	1 : 1.59	1 : 1.20	1 : 1.48	1 : —0.4	1 : —1.29

Wie man sieht, entsprechen die Kalk- und Tonerdekonzentrationen in der Lösung etwa den mit Feinsubstanz ermittelten Werten.

Das Molverhältnis der Neubildungen schwankt je nach der Ausgangslösung zwischen 1 : 1,6 und 1 : 2,9. Das beweist, daß zwar bei der Hydratation mit reinem Wasser die von der Theorie geforderte Mischung von Dicalciumaluminathydrat und Tonerdehydrat gebildet wird, daß aber bei Verwendung von gesättigtem Kalkwasser doch die Ausscheidung kalkreicherer Aluminathydrate bevorzugt ist.

Bei einem mit reinem Wasser angesetzten Versuch gelang es mir, die am Glasrand festhaftende kristalline Ausscheidung für sich aus dem Gefäß herauszulösen und zu analysieren. Die Analyse ergab ein Molverhältnis von Tonerde zu Kalk von 1 : 2,07. Dies kann als Beweis dafür gelten, daß bei der Hydratation von Pentacalciumtrialuminat mit Wasser als einziges Calciumaluminathydrat die Di-Verbindung gebildet wird.

Betrachtet man nun die in der letzten Gruppe eingetragene Abgabe des Bodenkörpers, so sieht man, daß sie für reines Wasser ganz normal etwa 1 : 1,67 beträgt, für stärker kalkhaltige Lösungen jedoch im Kalkgehalt heruntergeht. Ob sich auch hier ein kalkreiches Hydrat am Grießkorn abgeschieden hatte und dadurch ein weiteres Auflösen desselben verhindert hatte, oder ob so große Kristalle entstanden waren, daß sie durch Absinken in den Bodenkörper der Analyse entgingen, habe ich nicht weiter untersucht.

2. Versuche bei 37°

Um das eingangs erörterte Problem, wie sich die Temperatur auf die Gleichgewichte der Calciumaluminathydrate auswirkt, zu studieren, mußte ich nun versuchen, festzustellen, in welcher Weise sich bei 37° die Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung verschieben, die ich für eine Temperatur von 20° als richtig erkannt hatte. Nachdem sich bei den Versuchen im Temperaturgebiet 20° gezeigt hatte, daß die Behandlung von Grießen mit Wasser und Kalkwasser nichts grundsätzlich Neues gegenüber den Erfahrungen gebracht hatte, die an Feinmehlen gewonnen worden waren, habe ich hier, im höheren Temperaturgebiet, auf Grießversuche verzichtet und den Reaktionsablauf lediglich

an Pulverpräparaten von Tricalciumaluminat und Pentacalciumtrialuminat studiert. Ich glaubte mich hierzu um so mehr berechtigt, als ich bei der höheren Versuchstemperatur mit einem lebhafteren Reaktionsablauf und also auch mit einer schnelleren und sicheren Erreichung der Gleichgewichte rechnen konnte.

Da die Löslichkeit des Calciumhydroxydes in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt, so konnte ich als kalkreichste Ausgangslösung nur eine solche von 1000 mg CaO/L verwenden. Demgemäß stellte ich mir Lösungen von 0 bis 1000 mg CaO/L im Abstand von 100 mg her und mit ihnen schüttelte ich Pulverpräparate der beiden anhydrischen Aluminate während verschiedener Zeiträume.

Schon äußerlich beobachtete ich gegenüber den Versuchen bei 20° insofern eine Veränderung, als nur ganz wenige Versuche, und diese auch nur in den ersten Zeiten der Reaktion, den bei 20° beobachteten Seidenglanz erkennen ließen. Die meisten Versuche zeigten nur die undurchsichtige Trübung.

Die Versuchsergebnisse, die ich mit Tricalciumaluminat erhielt, sind in der Tafel 7 zusammengestellt. In der Tafel 7 sind in Spalte 1 die Kalkkonzentrationen der Ausgangslösungen, in den Spalten 2—5 die durch Analyse ermittelten Werte für Kalk und Tonerde nach verschiedenen Zeiten eingetragen. Alle Zahlen sind auf Milligramm pro Liter umgerechnet.

Aus der Tafel 7 ist deutlich zu erkennen, daß bei Annäherung an den Gleichgewichtszustand die Kalkkonzentrationen der kalkarmen Ausgangslösungen einem Punkte zustreben, der bei etwa 360 mg Kalk pro Liter liegt. Alle Versuche, deren Ausgangslösung kalkreicher war, haben dagegen ihre Kalkkonzentration kaum verändert. Dieser Feststellung scheinen zunächst die Versuche mit den höchsten Kalkkonzentrationen in der Ausgangsflüssigkeit zu widersprechen, denn hier ist immerhin ein Herabgehen der Konzentration zu beobachten. Die Tatsache aber, daß bei genügend langer Beobachtungsdauer ein Wiederansteigen der Kalkkonzentration eintritt, scheint dafür zu

Tafel 7
Ergebnisse der Versuche mit Tricalciumaluminat bei 37°
(Alle Zahlen in Milligramm pro Liter)

1		2	3	4	5
CaO der Ausgangslösung		Nach einer Schüttelzeit von			
		2 Std.	3 Tagen	7 Tagen	14 Tagen
0	CaO	419	372	384	360
	Al_2O_3	293	—	281	244
100	CaO		362	387	
	Al_2O_3		—	212	
200	CaO		381	382	
	Al_2O_3		—	144	
300	CaO		371	366	
	Al_2O_3		—	96	
400	CaO	506	429	429	
	Al_2O_3	85	—	86	
500	CaO		488	499	
	Al_2O_3		—	56	
600	CaO		552	540	580
	Al_2O_3		—	23	
700	CaO		642	636	
	Al_2O_3		—	27	
800	CaO		730	711	
	Al_2O_3		—	10	
900	CaO		818	798	
	Al_2O_3		—	7	
1000	CaO	925	910	886	809
	Al_2O_3	13	—	7	1

sprechen, daß es sich hier um eine auch bei 20° stets beobachtete intermediäre Bildung einer kalkreicheren Verbindung handelt, nicht aber um das

Hinstreben zu einem Gleichgewicht. Berücksichtigt man schließlich, daß kleine Kalkmengen vom Bodenkörper zweifellos auch durch Adsorption gebunden werden, so wird man für die Temperatur von 37° ein Beständigkeitsgebiet für das Tetracalciumaluminathydrat nicht mehr annehmen, wenn es auch nicht ganz ausgeschlossen ist, daß die Verbindung dicht unter der Sättigungsgrenze ein schmales Stabilitätsgebiet hat. Ich halte es aber für richtiger, zu unterstellen, daß in dem Gebiet oberhalb 360 mg Kalk pro Liter nur Tricalciumaluminathydrat stabil ist. Dieses Tricalciumaluminathydrat muß aber von dem bei 20° gebildeten offenbar erheblich verschieden sein, denn die untere Beständigkeitsgrenze ist von 560 mg CaO/L auf 360 mg CaO/L verschoben, und diese starke Verschiebung der Gleichgewichtskonzentration kann allein aus der Temperaturveränderung wohl kaum erklärt werden.

Um hierüber Klarheit zu erlangen, und weil ohnehin über die Modifikationen des Tricalciumaluminathydrates und ihre Umwandlungen ineinander noch erhebliche Meinungsverschiedenheiten herrschen, schien es mir wichtig zu sein, das in meinen Lösungen gebildete Hydrat mikroskopisch zu untersuchen.

Ich schüttelte Tricalciumaluminat mit Kalkwasser von 600 mg pro Liter in den üblichen Mengenverhältnissen 14 Tage lang bei 37°. Nach beendeter Reaktion dekantierte ich die ganze Flüssigkeit durch ein Cellafilter und stellte fest, daß die Kalkkonzentration in der Lösung nahezu gleichgeblieben war. Die auf dem Filter zurückgebliebenen Neubildungen brachte ich unter das Mikroskop und konnte mit stärkerer Vergrößerung deutlich erkennen, daß sie aus den typischen Ikositetraedern des regulären Tricalciumaluminathydrates bestanden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei der Temperatur von 37° im Gleichgewichtszustand nur eine Stufe in der Kalkwasserkonzentration auftritt, nämlich bei 360 mg CaO/L. Oberhalb dieser Konzentration ist nur das in Ikositetraedern kristallisierende Tricalciumaluminathydrat beständig, un-

terhalb 360 mg CaO/L beginnt — was die hohen Tonerdewerte indirekt bestätigen — die Zersetzung des regulären Hydrates in Kalk und Tonerde. Kalkkonzentrationen, die den Gleichgewichtsbedingungen für ein Di- oder Tetracalciumaluminathydrat entsprechen würden, habe ich nicht feststellen können. Demnach sind bei 37° alle anderen Calciumaluminathydrate in das reguläre Tricalciumaluminathydrat übergegangen. Das ist eine Feststellung, die ganz in der gleichen Richtung liegt, wie die ganz neuerdings bekannt gewordene und in der Einleitung besprochene Beobachtung von M. Travers und P. Leduc[13]).

Wenn auch im Gleichgewichtszustand nur die reguläre Tri-Verbindung beständig ist, so zeigen die Versuchsergebnisse doch, daß auch bei 37° starke Neigungen zu Überschreitungserscheinungen vorhanden sind, und daß auch bei dieser Temperatur die Di- und die Tetra-Verbindung noch als Zwischenbildungen auftreten. Während der vorübergehend auftretende Seidenglanz auf die primäre Bildung der Di-Verbindung in kalkarmen Lösungen deutet, ist das primäre Absinken des Kalkgehaltes in den kalkreichen Lösungen wohl zweifellos auf die intermediäre Bildung der Tetra-Verbindung zurückzuführen.

Um das Versuchsbild möglichst vollständig zu machen, stellte ich auch mit Pentacalciumtrialuminat einige Versuche bei 37° an. Ich hatte dabei nicht die Absicht, diese Reaktion bis ins kleinste zu verfolgen, sondern ich wollte nur zu erkennen versuchen, ob der Reaktionsweg in seiner Richtung mit dem theoretisch zu erwartenden Ablauf übereinstimmt.

Wie ich schon bei der Beschreibung der bei 20° angestellten Versuche erörtert habe, ist bei der Hydratation des Pentacalciumtrialuminates unter den von mir angewendeten Versuchsbedingungen eine vollkommene Umwandlung der Ausgangssubstanz in Tricalciumaluminathydrat, auch bei Verwendung von gesättigtem Kalkwasser als Ausgangsflüssigkeit, nicht möglich. Ich mußte also selbst bei den Versuchen mit gesättigtem Kalkwasser noch mit dem Vorhandensein von freiem

Aluminiumhydroxyd rechnen und, wenn sich die am Tricalciumaluminat gemachte Beobachtung bestätigte, daß nämlich das Dicalciumaluminathydrat bei 37° ein stabiles Konzentrationsgebiet nicht mehr besitzt, so konnte auch bei Verwendung von Pentacalciumtrialuminat der Bodenkörper nach Erreichung des Gleichgewichtes nur aus Tricalciumaluminathydrat und Aluminiumhydroxyd bestehen und also mußte sich — ganz unabhängig von der Ausgangskonzentration des Kalkwassers — die Endkonzentration stets auf 360 mg CaO/L einstellen oder doch diesem Werte zustreben, so lange das Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

Wie die in der Tafel 8 eingetragenen Versuchsergebnisse zeigen, entspricht der Verlauf der Reaktion, soweit ich ihn verfolgt habe, durchaus der Theorie. Die Kalkkonzentration aller Versuche, sowohl der mit kalkarmer als auch der mit kalkreicher Ausgangsflüssigkeit, streben offenbar der unteren Beständigkeitsgrenze des regulären Tricalciumaluminathydrates bei 360 mg Kalk pro Liter zu.

Wenn auch bei Abbruch meiner Versuche der Abstand vom Gleichgewicht vielfach noch beträchtlich war, so zeigt die Richtung des Reaktionsverlaufes doch, daß die Lage des Gleichgewichtes als solche nicht zweifelhaft sein kann und offenbar mit der am Tricalciumaluminat als Ausgangssubstanz ermittelten zusammenfällt.

Sind auch die Gleichgewichtsverhältnisse im Temperaturgebiet bei 37° wegen des Verschwindens der Di- und der Tetra-Verbindung wesentlich anders als bei 20°, so muß man sich bezüglich des Reaktionsablaufes hier wie dort doch wohl sehr ähnliche Vorstellungen machen. Das ergibt sich aus der Tatsache, daß auch bei 37° anfänglich sehr bedeutende Tonerdemengen in Lösung gefunden werden, und daß diese gelösten Tonerdemengen nur sehr langsam der Ausscheidung unterliegen.

Wie schon weiter oben an Hand einiger Versuche bestätigt werden konnte, muß man sich wohl die Hydratation der Calciumaluminate so vorstellen, daß immer das betreffende Aluminat zunächst wasserfrei in Lösung geht. Die dann aus der

Tafel 8
Ergebnisse der Versuche mit Pentacalciumtrialuminat bei 37°

1		2	3	4
CaO der Ausgangslösung		Nach einer Schüttelzeit von 2 Std.	3 Tagen	14 Tagen
0	CaO	548	394	
	Al_2O_3	735	221	
100	CaO		388	
	Al_2O_3		206	
200	CaO		399	
	Al_2O_3		228	
300	CaO		428	
	Al_2O_3		323	
400	CaO	480	453	
	Al_2O_3	308	—	
500	CaO		427	
	Al_2O_3		352	
600	CaO		384	
	Al_2O_3		289	
700	CaO	526	388	
	Al_2O_3	68	206	
800	CaO		494	
	Al_2O_3		—	
900	CaO		424	
	Al_2O_3		—	
1000	CaO	844	621	531
	Al_2O_3	24	51	47

flüssigen Phase gebildeten hydratischen Verbindungen unterliegen je nach dem Kalkgehalt der Lösung mehr oder weniger stark der Hydrolyse. So kommt

es, daß bei Verwendung von sehr kalkarmen Ausgangsflüssigkeiten die in der Lösung analytisch ermittelten Tonerdemengen, besonders in den ersten Reaktionszeiten, sehr hoch liegen. Die infolge der Hydrolyse in Freiheit gesetzte Tonerde geht kolloidal in Lösung und erfährt dann erst im weiteren Verlauf der Reaktion eine Dispersitätsvergröberung, die zur Abscheidung führt.

Aus der Tafel 7 geht ja hervor, daß bei Verwendung von Tricalciumaluminat und reinem Wasser als Ausgangsflüssigkeit die Tonerdewerte langsam von 293 mg auf 244 mg pro Liter herabgehen, und man kann wohl annehmen, daß auch dieser Wert noch nicht der dem Gleichgewichtszustand entsprechende ist; desgleichen dürfte der für das Pentacalciumtrialuminat bei Abbruch der Reaktion festgestellte niedrigste Wert von 206 mg Tonerde pro Liter, der in der Tafel 8 zu finden ist, bei längerer Reaktionsdauer noch weiter absinken.

Wenn man aber auch noch eine geringe Abnahme der Tonerdemenge im weiteren Reaktionsverlauf in Rechnung stellt, so bleibt der Tonerdeendwert doch beträchtlich über dem Wert von 80 mg Al_2O_3/L stehen, der für die untere Beständigkeitsgrenze des bei 20° stabilen Tricalciumaluminathydrates ermittelt worden war.

IV. Zusammenfassung

Auch die von mir ausgeführten Untersuchungen, die das Ziel verfolgten, Klarheit in die Gleichgewichtsverhältnisse der Calciumaluminathydrate in Berührung mit Kalkwässern verschiedener Konzentration in dem für die Erhärtung der hydraulischen Bindemittel so wichtigen Temperaturgebiet zwischen etwa 20° und 40° zu bringen, haben erkennen lassen, daß es nicht einfach ist, wirklich Gleichgewichte zu erreichen. Dies hat seinen Grund einerseits darin, daß der Reaktionsablauf träge ist und die Versuche infolgedessen über sehr lange Zeiträume ausgedehnt werden müssen, eine Erscheinung, mit der auch die älteren Forschungsarbeiten auf diesem Gebiete immer wieder zu kämpfen hatten, andererseits auch darin, daß die Kristallisationsneigung der verschiedenen Aluminat-

hydrate sehr verschieden ist, was die Ursache zum Auftreten instabiler Zwischenprodukte und damit zu allen möglichen Überschreitungserscheinungen bildet, wie solche bereits von G. Assarsson bei seiner Studie über die Kristallisationsfolge der Calciumaluminathydrate bei verschiedenen Temperaturen ausführlich beschrieben sind.

Wenn im Hinblick auf diese Schwierigkeiten auch nicht alle Einzelfragen bis ins letzte geklärt werden konnten, so lassen sich auf Grund meiner analytischen und mikroskopischen Untersuchungen und unter Würdigung der Ergebnisse anderer Forscher über die Gleichgewichtsverhältnisse der Calciumaluminathydrate in Berührung mit ihren wässerigen Lösungen bei 20° und bei 37° doch die folgenden Aussagen machen:

1. Bei der Versuchstemperatur von 20° können sich drei im Kalkgehalt verschiedene Calciumaluminathydrate wechselseitig miteinander und mit ihrer wässerigen Lösungsphase ins Gleichgewicht setzen, wenn der Kalk- und Tonerdegehalt der Lösung ihren hydrolytischen Beständigkeitsbedingungen entspricht.

2. Entsprechend der Existenz dreier hydratischer Verbindungen gibt es drei Stufen in der Kalkwasserkonzentration, bei denen sich jeweils ein Bodenkörper aus je 2 festen Phasen (Aluminiumhydroxyd + Dicalciumaluminathydrat; Dicalciumaluminathydrat + Tricalciumaluminathydrat; Tricalciumaluminathydrat + Tetracalciumaluminathydrat) mit der Lösungsphase im Gleichgewicht befindet.

3. Bestätigt werden konnte die von H. Kühl, F. Thilo und A. Chi Yü gemachte Feststellung der unteren Beständigkeitsgrenze des Dicalciumaluminathydrates. Sie liegt bei 360 mg CaO/L und 109 mg Al_2O_3/L.

4. Neu gefunden wurde die untere Beständigkeitsstufe des Tricalciumaluminathydrates bei 560 mg CaO/L und etwa 80 mg Al_2O_3/L.

5. Die untere Beständigkeitskonzentration des Tetracalciumaluminathydrates liegt bei 1070 mg CaO/L und weniger als 3 mg Al_2O_3/L; diese Zahlen decken sich recht genau mit den von H. Lafuma

für die hydrolytische Zersetzung des Tetracalciumaluminathydrates angegebenen Werten.

6. Alle drei Calciumaluminathydrate bilden bei 20° hexagonale Plättchen, wie sie auch in älteren Arbeiten vielfach beschrieben sind.

7. Das Dicalciumaluminathydrat hat die Eigenschaft, in feinster Verteilung in der Reaktionsflüssigkeit schwebend, dieser ein seidenglänzendes Aussehen zu verleihen. Dieser Seidenglanz kann geradezu als ein Beweis für das Vorhandensein von Dicalciumaluminathydrat gelten.

8. Bei der Versuchstemperatur von 37° bildet sich das reguläre Tricalciumaluminathydrat in Form von Ikositetraedern. Sein Beständigkeitsgebiet liegt zwischen 360 mg CaO/L und der Kalksättigung. Alle bei 20° beständigen Calciumaluminathydrate haben sich bei 37° in die reguläre Tri-Verbindung umgewandelt. Hiermit wird eine Ansicht bestätigt, die schon früher von H. Lafuma und neuerdings von M. Tavers und P. Leduc vertreten wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zementtechnischen Institut der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Kühl, für die zahlreichen Anregungen und das mir bei der Arbeit stets entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur-Verzeichnis

1. H. Kühl, F. Thilo und A. Chi Yü, Zem. **23,** 249 (1934).
2. C. R. W. Mylius, Akademische Abhandlung, Åbo 1933.
3. G. Assarsson, Ztschrft. f. anorg. Chem. **200,** 385 (1931); **205,** 335 (1932); **214,** 158 (1933).
4. H. Le Chatelier, Recherches experimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. Paris 1904.
5. Lansing S. Wells, Bureau of Standards Journal of Research **1928** Vol. 1, 951.
6. H. Lafuma, Recherches sur les aluminates de calcium. Paris 1932.
7. H. Ambronn, Tonind.-Ztg. **33,** 270 (1909).
8. T. Thorvaldson, Canadian Journal of Research **1,** 36, 201 (1929).
9. S. Keisermann, Kolloidchem. Beihefte Bd. 1, 423.
10. K. Koyanagi, Zem. **22,** 129 (1933).
11. H. Kühl und H. Berchem, Zem. **21,** 547 (1932).
12. H. Lafuma, C. R. **196,** 1671/2 (1933).
13. P. Leduc, Contribution a l'étude des aluminates de calcium hydratés. Nancy-Paris-Strasbourg 1934.
14. H. Kühl und T. Wang, Zem. **21,** 105 (1932).
15. A. Guttmann und F. Gille, Zem. **22,** 404 (1933).
16. H. Elsner v. Gronow und H. E. Schwiete, Tonind.-Ztg. **58,** 168 (1934).
17. F. Kaempfe, Diss. Leipzig 1934.
18. E. Emley, Trans. Am. Ceram. Soc. **1915,** 720.

Lebenslauf

Als Sohn des evangelischen Amtsgerichtsrates Robert von Polheim wurde ich am 9. September 1909 in Berlin-Lichterfelde geboren. In den Jahren 1916 bis 1919 besuchte ich eine Privatschule und trat dann in das Realgymnasium zu Berlin-Lichterfelde ein, wo ich bis zur Ablegung der Reifeprüfung im März 1927 blieb. Anschließend begann ich das Studium der Elektrotechnik auf der Technischen Hochschule Berlin. Infolge schlechter Berufsaussichten wechselte ich aber zum Chemiestudium über, welches ich im Sommersemester 1928 auf der Universität Freiburg im Breisgau begann. Im Sommer 1929 setzte ich das Studium auf der Universität Berlin fort. Hier legte ich im Jahre 1931 das erste Verbandsexamen ab und im Laufe des Jahres 1933 das zweite Verbandsexamen. Seit Ende 1933 bin ich im Zementtechnischen Institut von Professor Kühl mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Druck von
A. W. HAYN'S ERBEN
BERLIN SW 68

80035